

## 大豆粕溶剂残留测定方法研究

徐爱军, 李丹 (通标标准技术服务(上海)有限公司, 上海 200233)

**摘要** [目的]建立大豆粕中溶剂残留的测定方法。[方法]讨论了新旧国标以及 AOCs 2 种方法对豆粕中六号溶剂残留测定结果的影响,分析了溶剂提取过程机理,寻找较合适的提取溶剂。[结果]N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为提取溶剂能够有效地提取豆粕中的六号溶剂,提取效率达到 90% 以上,同时气液平衡常数  $k_3$  也较大,方法灵敏度高,重现性好。[结论]该研究在方法质控水平上获得了满意的结果,可为大豆粕中溶剂残留的测定提供参考。

**关键词** 大豆粕;六号溶剂;N,N-二甲基甲酰胺;平衡常数

中图分类号 S816.17 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2018)01-0178-03

## Study on Determination of Residual Solvent Oil in Soybean Meal

XU Ai-jun, LI Dan (SGS-CSTC Standards Technical Services(Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 200233)

**Abstract** [Objective] To establish a method for determination of residual solvents in soybean meal. [Method] The effects of several methods of new and old national standard and AOCs on the determination of residual solvent-extracted oil No. 6 in soybean meal were discussed. The mechanism of solvent extraction was analyzed and the suitable extraction solvent was found. [Result] DMF can be used as solvent to extract solvent-extracted oil No. 6 in soybean meal. The extraction efficiency is more than 90%, and the gas liquid equilibrium constant  $K_3$  is also larger. The method has high sensitivity and good reproducibility. [Conclusion] Satisfactory results were obtained in the method of quality control, which could provide reference for the determination of residual solvents in soybean meal.

**Key words** Soybean meal; Solvent-extracted oil No. 6; N, N-dimethylformamide; Equilibrium constant

豆粕是浸出工艺的主要副产品,如果粕中残留溶剂过高会造成油成本过高,而且作为饲料会有一定危害<sup>[1]</sup>。浸出工艺一般采用的提取溶剂为六号溶剂,其易挥发、易燃、易爆。六号溶剂含少量芳烃及硫化物杂质,有较大毒性<sup>[2-3]</sup>,大量吸入还具有麻醉性。豆粕中溶剂残留量过高,不仅影响饲用品质,对人体健康也会间接造成很大的危害。因此,国标规定其作为豆粕的卫生指标最大限量不能超过 500 mg/kg<sup>[4]</sup>。

2017 年 6 月 23 日之前,豆粕中六号溶剂残留量的测定主要采用 GB/T 5009.117—2003,测定原理是“一定温度下,使溶剂残留气化达到平衡时,取液上气体进气相色谱测定”,其具体操作是没有基质曲线,称样品前先在顶空瓶中放置 2 张直径稍小于瓶底内径的滤纸,在滤纸上加注 0.5 mL 水,再将样品称在滤纸上,封口,放入烘箱中加热。这种做法也可以理解为利用水蒸气将上层豆粕中残留的六号溶剂蒸出来,且默认六号溶剂能够完全挥发出来,因为标准曲线中加入的标样是完全分散在气相中的。这与实际情况有些出入。2017 年 6 月 23 日之后采用的方法是 GB 5009.262—2016,测定原理明确说明是“经过一定时间后达到气相/液相间浓度的动态平衡,用顶空气相测定上层气相中的溶剂残留的含量”,具体操作是做了基质曲线,称 3 g 样品于 20 mL 顶空瓶中,向其中加入 0.4 mL 水,密封,待测。水是直接加在豆粕上,测定原理的表述只有气液平衡而没有气固平衡,因此只能认为 0.4 mL 水的作用是为了溶解或提取豆粕中的六号溶剂,进而在加热过程中达到气液动态平衡。而事实上,0.4 mL 的水相对于 3 g 豆粕来说,不管如何转动混合,都存在很大一部分粕没有与水接触,且豆粕颗粒大小不一,本身的水分含量也不尽相同,因此测定结果的稳定性很难保证。

目前,六号溶剂残留测定方法的研究大多集中在食用油或食品中<sup>[5-6]</sup>,关于豆粕中六号溶剂残留的测定方法报道较少。笔者建立了豆粕中六号溶剂残留的测定方法,在方法质控水平上获得了满意的结果,可供今后参考。

## 1 材料与方法

## 1.1 材料

**1.1.1 原料与主要试剂。**原料:大豆粕,国内某大型油脂生产企业提供。主要试剂:三醋酸甘油酯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF),迪马科技有限公司;压榨花生油,市售;六号溶剂标准溶液(10 mg/mL),国家粮食局科学研究院。

**1.1.2 主要仪器。**顶空气相色谱火焰离子化检测器(HS-GC-FID)、20 mL 顶空瓶,美国安捷伦科技有限公司。

**1.2 顶空条件** 炉温度 80 °C,平衡时间 30 min,气相循环时间 24 min。

**1.3 色谱条件** 色谱柱为 DB-1(30.00 m × 0.32 mm, 0.25 μm),进样口温度 100 °C,检测器温度 200 °C,分流比 50:1,柱流速 1 mL/min;程序升温:50 °C 保持 6 min,以 20 °C/min 升到 200 °C,保持 2 min。

## 1.4 方法

**1.4.1 试验一。**为了考察加水量对测定结果的影响,设计试验如下:分别称取 A、B、C 3 种豆粕 2 g 于 20 mL 顶空瓶中,各 11 份,共 33 份,在每种豆粕的 11 个顶空瓶中分别加入 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 mL 煮沸过的去离子水,立即封盖,摇匀,待测。

**1.4.2 试验二。**为了考察平衡时间和平衡方式对测定结果的影响,设计试验如下:分别称取 A 豆粕 5 g 于 7 个 20 mL 顶空瓶中,其中 1 个不加标,其余 6 个分别加入浓度为 100、200、1 000、2 000、5 000、10 000 μg/mL 的标准溶液各 50 μL,立即封盖,摇匀,视为一份;同样方法再准备 2 份。一份立即上机,一份室温存放 24 h 后上机,一份在振荡器上振荡 4 h

后再室温存放 20 h 后上机。

**1.4.3 试验三。**为了考察水对六号溶剂的提取效率,设计试验如下(此试验中的豆粕质量、加水量与 AOCS“总六号溶剂”的测定方法保持一致):称取 B 豆粕 5 g 于 20 mL 顶空瓶中,加 2.5 mL 煮沸过的去离子水,封盖。将顶空条件改为炉温度 110 °C,平衡时间为 90 min,其余条件不变,待顶空瓶扎完针后立即开启顶空瓶盖,释放上层气体,冷却后再封上,如此重复 5 次。

**1.4.4 试验四。**为了考察不同提取溶剂对六号溶剂的提取效率,设计试验如下:分别称取 A 豆粕 2 g 于 4 个 20 mL 顶空瓶中,其中 2 个不加标,2 个加入 2 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的六号溶剂标准溶液 50  $\mu\text{L}$ ,再迅速加入 5 mL 提取溶剂,立即封盖,摇匀,待测。提取溶剂分别为煮沸过的去离子水、DMF、三醋酸甘油酯和压榨花生油。

上机测完后,开启顶空瓶盖,滤出溶剂,弃去,残渣再用相应溶剂冲洗 2 遍,再转移到新的顶空瓶中,封盖,待测。

**1.4.5 试验五。**为了考察不同的称样量对测定结果的影响,设计试验如下:以 A 豆粕为基质粕,称取 2 g 豆粕于 7 个 20 mL 顶空瓶中,其中 1 个做空白,其余 6 个分别加入浓度为 100、200、1 000、2 000、5 000、10 000  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准溶液各 50  $\mu\text{L}$ ,立即加入 5 mL DMF,封盖,摇匀上机。曲线浓度即为 0.5、10、50、100、250 和 500  $\mu\text{g}$ 。以浓度为横坐标,各自的峰面积扣去空白后为纵坐标,同样方法作 1 g 称样量的基质曲线。

称取 D、E、F、G 4 种豆粕 2 g 和 1 g 各 3 份,其中 1 份做加标,加标量为 100  $\mu\text{g}$ ,计算回收率。

## 2 结果与分析

**2.1 对新旧国标方法的评价** 新旧国标方法都是在有豆粕存在的密闭体系中加了 0.4 或 0.5 mL 水,利用水将豆粕中的六号溶剂溶解或提取出来从而达到气液动态平衡或是利用水蒸气的蒸发将豆粕中的六号溶剂蒸出来。但从图 1 可以看出,不加水时,A、B、C 3 种粕峰面积相对较小,随着加水量的增大,峰面积迅速增大,当加水量小于 1.0 mL 时,加水量的变化对溶剂残留的测出值影响显著,且不同的粕影响也有差别。而当加水量在 0.4 mL 或 0.5 mL 时,测定结果处于显著变化过程中,这不利于测定结果的稳定性和重现性。显然,新旧国标的设计原理没有充分考虑到加水量对测定结果的影响。

进一步分析,不加水时,顶空瓶中主要是气固平衡,加水后,存在气固平衡、液固平衡和气液平衡。若设气固平衡  $k_1$  = 气体中六号溶剂的浓度( $C_1$ )/固体中六号溶剂的浓度( $C_3$ ),液固平衡  $k_2$  = 液体中六号溶剂的浓度( $C_2$ )/固体中六号溶剂的浓度( $C_3$ ),气液平衡  $k_3$  = 气体中六号溶剂的浓度( $C_1$ )/液体中六号溶剂的浓度( $C_2$ ),对于 A 豆粕来说,不加水时,只存在气固平衡  $k_1$ ,加水后存在  $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ ,此时峰面积显著增大,说明  $k_1 \ll k_3$ ;随着加水量的增大, $k_1$  的贡献逐渐减小, $k_3$  的贡献逐渐增大,此时  $C_3$  逐渐减小, $C_2$  逐渐增大,故  $k_2$  逐渐增大;当加水量达到 1.0 mL 时,此时尚存在  $k_1$ 、 $C_2$  达

到最大值, $C_1$  也随之达到最大值,故峰面积达到最大值;随后,随着加水量逐渐增大, $C_2$  逐渐降低, $C_1$  也随之降低,因此峰面积开始下降;当加水量达到 3.0 mL 时,此时液面能完全淹没豆粕,气固平衡  $k_1$  消失,峰面积达到最小值;随后加水量继续增大,A 豆粕由于本身溶剂残留含量较低,变化不太明显,而对于 B 和 C 豆粕,由于上层气体空间逐渐减少, $C_1$  反而逐渐增大,故峰面积又开始逐渐增大。综上,要获得稳定的测定结果,必须保证  $C_1$  稳定,而当加水量很少时,显然不能满足。

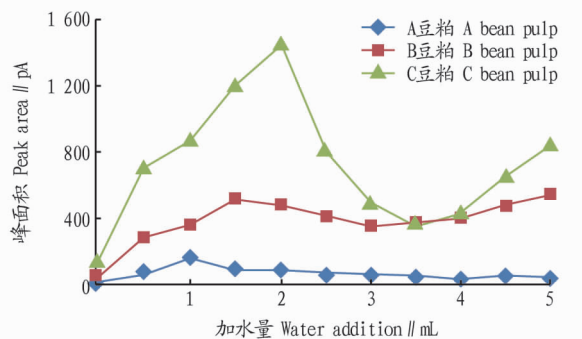


图 1 加水量对溶剂残留测出值的影响

Fig. 1 Effect of water addition on the determination of residual solvents

**2.2 对 AOCS 方法的评价** 国外, AOCS 方法将六号溶剂残留分成 2 个指标,一个指标是“自由”六号溶剂<sup>[7]</sup>,具体做法是不加水,将豆粕放在 80 °C 平衡 60 min 获得的,选用正庚烷做内标,同时强调,基质曲线需在室温下平衡 24 h 后再放置 80 °C 平衡,以保证加的标能够被基质豆粕充分吸收进而可以获得气固间的吸附解析平衡。

从表 1 可以看出,3 种平衡方式回归方程的斜率差异较小,相对极差只有 5.26%,且低浓度时,不管是否振荡,室温存放 24 h 的豆粕不但不能吸收外加的标,反而还会释放部分出去,这说明六号溶剂从豆粕中散发出来比较容易,而从气相中吸收到固相中以达到平衡却比较难。AOCS 的这种做法显然没有达到其设计目的。

表 1 不同平衡时间和平衡方式曲线

Table 1 Curves of different equilibrium times and equilibrium patterns

曲线浓度 Curve concentra- tion point// $\mu\text{g}$	立即上机 On the machine immediately//pA	存放 24 h Storing 24 h pA	振荡 4 h + 存放 20 h Oscillating 4 h + storing 20 h//pA
0	0.12	2.84	3.02
5	30.95	34.17	35.47
10	52.38	65.24	64.53
50	255.80	238.23	250.68
100	492.11	475.64	482.01
250	1 294.53	1 145.35	1 156.05
500	2 595.69	2 496.99	2 501.32
回归方程 Regression equation	$\text{Re-} y = 5.191 6x - 4.094 7$	$y = 4.925 7x - 6.936 9$	$y = 4.933 4x - 2.992 9$
$R^2$	0.999 9	0.998 2	0.998 5

AOCS 方法测定六号溶剂残留的另一个指标是总六号溶剂<sup>[8]</sup>,具体做法是 5 g 样品加 2.5 mL 水放在 110 °C 平衡

90 min获得的,不加内标,基质曲线放在该温度下 10 min 即可。从图 2 可以看出,即使 110 °C 平衡 90 min 后豆粕中仍含有大量的六号溶剂,如此重复 4 次后,第 5 次测得的峰面积才趋于平缓,这说明水不能有效地将六号溶剂从豆粕中提取出来, $k_2$  值不够理想,因此很难体现“总”字。AOCS 这种做法与其设计目的也有出入。

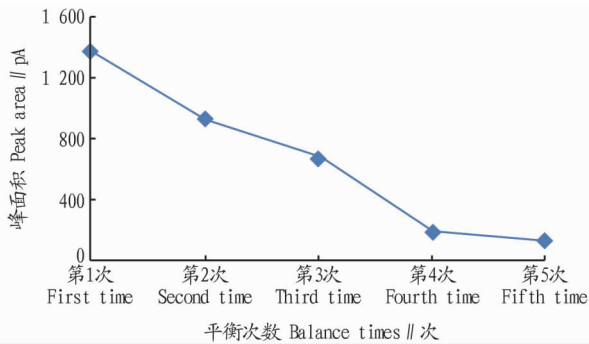


图 2 110 °C 平衡 90 min 每次测得结果

Fig. 2 Every time measured results after 110 °C balance 90 min

进一步分析,由于  $k_1 \ll k_3$ , 且存在竞争关系,为了提高灵敏度, $k_3$  必须占优势,而要保证  $k_3$  占优势, $k_2$  值必须尽可能大;为了结果的重现性, $k_2$  必须稳定,最好消除  $k_1$ 。因此,提取溶剂必须对六号溶剂有很好的溶解性,且最好浸没豆粕。

表 2 中,过滤前的峰面积大小可以反映各溶剂的  $k_3$  相对大小,峰面积越大, $k_3$  越大;过滤后峰面积占过滤前峰面积百分比值可以反映各溶剂的  $k_2$  相对大小,比值越大,说明  $k_2$  越小。从表 2 可以看出,水作为提取溶剂,不仅重现性差,且  $k_2$  较小,是一个持续提取的过程,因此才会出现过滤后峰面积比过滤前还要大的情况;三醋酸甘油酯作为溶剂,加标前

表 2 不同提取溶剂过滤前和过滤后峰面积比较

Table 2 Comparison of peak area before and after filtration with different solvents

提取溶剂 Extraction solvent	样品 Sample	过滤前峰 面积 Peak area before filtration pA	过滤后峰 面积 Peak area after filtration pA	过滤后占过滤前峰 面积百分比 The percentage of the peak area before filtration to the peak area before filtration//%
水 Water	A <sub>1</sub>	19.87	71.58	360.26
	A <sub>2</sub>	11.31	68.56	605.99
	A <sub>1</sub> + 100 μg	408.57	106.55	26.08
	A <sub>2</sub> + 100 μg	777.17	204.69	26.34
DMF	A <sub>1</sub>	11.02	0.75	6.81
	A <sub>2</sub>	10.22	0.68	6.65
	A <sub>1</sub> + 100 μg	113.54	6.72	5.92
	A <sub>2</sub> + 100 μg	120.24	6.76	5.62
三醋酸甘油 酯 Triacetyl glycerine	A <sub>1</sub>	1.47	0.63	42.89
	A <sub>2</sub>	1.48	0.68	46.22
	A <sub>1</sub> + 100 μg	137.95	2.86	2.07
	A <sub>2</sub> + 100 μg	159.61	3.31	2.07
压榨油 Pressed oil	A <sub>1</sub>	1.51	1.11	73.51
	A <sub>2</sub>	1.59	1.15	72.33
	A <sub>1</sub> + 100 μg	46.65	5.95	12.75
	A <sub>2</sub> + 100 μg	49.75	6.04	12.14

$k_2$  较小,而加标后  $k_2$  较大,这说明加的标并没有被豆粕吸收,溶解在溶剂中,而此溶剂的  $k_3$  较大,所以才会导致过滤后的  $k_2$  计算结果较大,但对于样品豆粕来说,六号溶剂是存在豆粕中,如果不能有效地从豆粕中提取出六号溶剂,则其不是理想的提取溶剂;压榨油作为溶剂, $k_2$  很小,只能提取豆粕中不到 25% 的六号溶剂,比较过滤前加标前后峰面积可以看出,加标后的峰面积较加标前增大幅度比其他溶剂都小很多,这说明  $k_3$  比其他溶剂小很多;相比之下,DMF 作为提取溶剂要比其他溶剂理想, $k_2$  较大,可以有效地从豆粕中提取出 90% 以上的六号溶剂,且重现性好。

2.3 样品称样量的影响 比较图 3 和图 4 发现,称取 2 g 基质豆粕绘制的标准曲线相关系数较差,尤其当浓度点小于 50 μg 时,线性更差,由于空白本身有响应,该响应对高浓度点影响不大,而对低浓度点影响较大,这也导致截距较大。显然,这种影响跟称样量有关,称样量较小时,豆粕空白本身的影响相对较小,因此,称取 1 g 基质豆粕绘制的曲线要理想些。考虑到豆粕本身的不均匀性,而六号溶剂又极易挥发,当称样量越少时,挥发性对结果的影响越大,结果越不平行,兼顾二者,该试验认为称取 1 g 豆粕较为适宜。

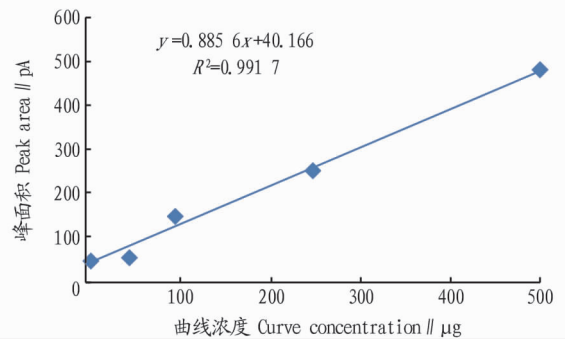


图 3 称取 2 g 基质豆粕绘制的标准曲线

Fig. 3 The standard curve of 2 g matrix bean pulp

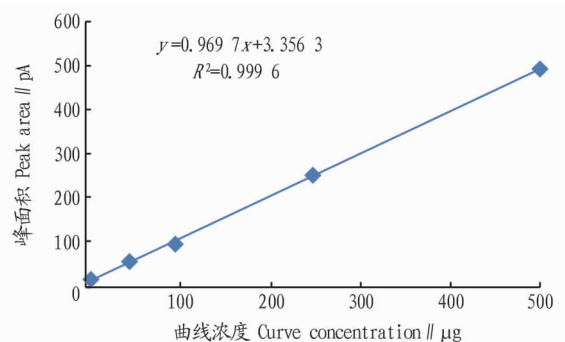


图 4 称取 1 g 基质豆粕绘制的标准曲线

Fig. 4 The standard curve of 1 g matrix bean pulp

D、E、F、G 4 种豆粕来自不同客户的送检样品。从表 3 可以看出,当称样量为 2 g 时,回收率大部分在 80% ~ 130%,但对于含量较低的豆粕,回收率则很低;而当称样量为 1 g 时,回收率大部分在 90% ~ 110%,即使是含量较低的豆粕,回收率也能达到 80% 以上。这进一步说明,当样品中六号溶剂含量较低时,称样量对测定结果影响较大。

耗低的优势。

### 3 结论

虽然整体提升晾盘装置晾盘方式与传统晾盘方式相比具有明显的减工降本作用,与相似晾盘器制作相比也具有明显降低综合成本的优势,但由于在制作晾盘装置材料选择上要满足苗盘吸湿后的承载需求,此次试验中涉及的 2 个装置均选择了厚度较高、承载能力较大的方形钢管,这使装置的方形钢管吸入了一定水量,增加了盘面的重量,给操作时增加了负荷,致使一般力气较小的人员难以个人完成操作,需要 2 个人协作完成,这一定程度增加了用工。因此,在下一步工作推进中,在充分测定承载量的前提下,进一步科学合理地选材,在充分保障承载量的前提下,建议将目前采用的方形钢管改为钢条或者钢片,一方面可进一步降低晾盘装置制作成本,另一方面可有效避免因钢管进水、重量增加带来

的操作问题,尽可能由一个工人操作完成装置撑杆、卡扣和底座的安装与平衡固定,进一步降低劳动用工,不断实现该环节减工降本。

### 参考文献

- [1] 付继刚,陈杰,张辉全,等. 烤烟活动箱式装烟框及提升装置的设计与应用[J]. 烟草科技,2015,48(11):79-82.
- [2] 贵州省烟草科学研究所. 贵州烟草栽培学[M]. 上海:四川科学技术出版社,1987:467-471.
- [3] 陈鹏,蒋志清,赵东,等. 不同晾盘及剪叶水平对烤烟漂浮育苗的影响[J]. 现代农业科技,2015(5):31-32.
- [4] 陈鹏,蒋志清,赵东,等. 不同晾盘及剪叶水平对烤烟漂浮育苗的影响[J]. 现代农业科技,2010(5):31-32.
- [5] 姜超英,潘文杰. 烤烟漂浮育苗技术应用效果初探[J]. 耕作与栽培,2011(2):34-36.
- [6] 张永辉,郭士平,罗定棋,等. 高海拔地区晾盘烤烟漂浮育苗的影响[J]. 现代农业科技,2011(19):67-68.
- [7] 邓瑞康,袁黔华,陈骏,等. 一种整体提升苗盘高度的装置:CN205567359U[P]. 2016-04-29.

(上接第 180 页)

表 3 各样品的测定结果和回收率

Table 3 Determination results and recovery rate of each sample

豆粕 Bean pulp	含量 Content//mg/kg		回收率 Rate of recovery//%	
	称取 2 g 豆粕 Take 2 g bean pulp	称取 1 g 豆粕 Take 1 g bean pulp	称取 2 g 豆粕 Take 2 g bean pulp	称取 1 g 豆粕 Take 1 g bean pulp
	D <sub>1</sub>	380.65	394.62	92.20
D <sub>2</sub>	369.47	387.21		
D <sub>spk</sub>	467.26	489.25		
E <sub>1</sub>	119.35	100.69	85.34	104.65
E <sub>2</sub>	117.21	106.87		
E <sub>spk</sub>	203.62	208.43		
F <sub>1</sub>	189.62	176.35	125.44	108.01
F <sub>2</sub>	194.54	169.52		
F <sub>spk</sub>	317.52	280.94		
G <sub>1</sub>	31.42	65.41	34.36	83.72
G <sub>2</sub>	27.65	58.89		
G <sub>spk</sub>	63.89	145.87		

为进一步验证试验方法,对上述 4 种豆粕的测定结果选择性地做了低加标和高加标,以及检出限和精密度( $n=6$ )的测定,结果见表 4 和表 5。

表 4 低加标和高加标回收率测定结果

Table 4 Determination results of rate of recovery with low and high scalar

豆粕 Bean pulp	加标量 Scalar addition// $\mu$ g	回收率 Rate of recovery//%
D	500	101.61
G	10	85.69

表 5 方法检出限和精密度测定结果

Table 5 Determination results of detection limits and precision of the method

豆粕 Bean pulp	检出限 Detection limit//mg/kg	精密度 Precision( $n=6$ )//%
D	5	1.73
E	5	2.15
F	5	1.93
G	5	4.21

### 3 结论

综上所述,对于大豆粕中六号溶剂残留量的测定,经过该研究所述的前处理方法,均可以获得满意的测定结果,方法的检出限优于国标规定的 10 mg/kg,灵敏度高、重现性好,即使对于低含量的豆粕,回收率也可达到 80% 以上,能够满足检测的要求。

### 参考文献

- [1] 董晓丽,孙娟,张妍,等. 顶空气相色谱法测定豆粕中残留溶剂研究[J]. 中国油料作物学报,2013,35(4):436-440.
- [2] 付忠华,任红波. 顶空-气相色谱法检测植物油中六号溶剂的残留量[J]. 粮食流通技术,2010(4):34-35.
- [3] 曹芳红. 食用植物油中残留溶剂测定方法的改进[J]. 浙江预防医学,2005,24(1):91-93.
- [4] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品加工用粕类:GB 14932—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- [5] 王永芳,葛含光,王利强,等. 顶空气相色谱法快速测定食用植物油中有机溶剂残留量的研究[J]. 食品安全质量检测学报,2015(2):432-435.
- [6] 鞠兴荣,汪海峰. 顶空气相色谱法测定银杏叶提取物中的溶剂残留[J]. 食品科学,2000,21(11):46-48.
- [7] AOCS Official Method. "Free" Hexane Content in Extracted Meals;Ba 13-87-2009[S]. (2012-12-02)[2017-10-11]. <http://www.docin.com/p-543587454.html>.
- [8] AOCS Official Method. Total Hexane Content in Extracted Meals;Ba 14-87-2009[S]. (2012-12-02)[2017-10-11]. <http://www.doc88.com/p-731498466453.html>.